

① 日本国特許庁 (JP) ② 特許出願公開
 ② 公開特許公報 (A) 昭55-139435

③ Int. Cl.³
 C 08 J 9/12 認別記号 延内整理番号
 C 08 L 27/06 7365-4 F
 /((C 08 L 27/06 7019-4 J
 33/00) 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 11 頁)

| | |
|-----------------------------|---|
| ④ 発泡性塩化ビニル系樹脂組成物 | ⑤ 発明者 栄口吉次 |
| ⑥ 特願 昭54-46711 | 茨城県鹿島郡波崎町矢田部9809 の7 |
| ⑦ 出願 昭54(1979)4月18日 | ⑧ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6 番1号 |
| ⑨ 発明者 北村壁 市原市青葉台6-3161-1 | ⑩ 代理人 弁理士 山本亮一 |
| ⑪ 発明者 今田潔 大宮市大和田町2の201の9 | |

明細書

1. 発明の名称

発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1. (イ) 塩酸ビニル含有量0~40重量%、平均重合度300~2000、空隙率が樹脂1gあたり0.20㎤以下である塩化ビニル系複合体に対して、沸点が80°C以下の脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素からなる少なくとも1種類を1重量%以上含ませてなる塩化ビニル系樹脂 100重量部。
- (ロ) 稲壳成形 0.01~2.0重量部。
- (ハ) 25°Cにおける遠元粘度が3.0~4.0以上的アクリル酸脂 0.5~3.0重量部。
および
- (ヌ) 分解型発泡剤 0~5重量部。

-1-

からなる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

この発明は発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

従来、塩化ビニル系樹脂発泡体の製造方法としては、たとえば(1)塩化ビニル系樹脂に、分解によりガス状体となるといわれる分解型発泡剤を添加混合し、これを押出成形機あるいは射出成形機などを使用して加熱成形発泡させる方法、(2)塩化ビニル系樹脂と可塑剤とを混和してペースト状とし(プラスチゾル)、これを機械的に発泡させるか、または該プラスチゾルに分解型発泡剤を添加混合したのち、加熱してゲル化とともに発泡させ、目的の製品とする方法、(3)分解型発泡剤を含有する配合物を、該発泡剤の分解温度以下であらかじめロール成形したのち、加熱して発泡体とする方法、(4)食型中に、塩化ビニル系樹脂と分解型発泡剤(必要に応じてさらに揮発性有

-2-

昇温加压、耐热性を有する有機化合物および軟化剤を使用》を充てんし、これを加压加热して溶融ゲル化させたのち冷却し、ついで再び加热して発泡させる方法などが知られている。

しかしながら、上記した(1)～(3)の方法には既往ないし半硬質の高発泡体を得ることができない。(4)の方法にはこの方法がバッチ式であり、また製造工程が複雑で発泡体を得るのに多大の時間を要するため、最終的に得られる製品がコスト高なものになるというそれぞれの欠点がある。

本発明は上記した従来の欠点をともなうことなく、目的とする発泡体型品を容易に得ることができる発泡性塩化ビニル系樹脂成形物を提供しようとするものであつて、これは

(イ) 塩酸ビニル含有量0～40重量%、平均重合度300～2,000、空隙体積が当量1タあたり0.20㎤以下である塩化ビニル

～3～

微細なセル構造を有する高発泡体を効率的に低コストで得ることができるという顕著な効果を有する。

本発明において主成分とされる(イ)成分としての塩化ビニル系樹脂は前記したように塩酸ビニル含有量0～40重量%、平均重合度300～2,000、空隙体積が当量1タあたり0.20㎤以下である塩化ビニル系混合物に対して、沸点が90℃以下の脂肪族塩化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素から漏れる少なくとも1種類を1重量%以上含混させてなるものであることが必要とされる。

ここに使用される塩化ビニル系混合物は、平均重合度が300～2,000の範囲にあり、かつ空隙体積、すなわち水銀圧入式ボロシーメーターにより測定したミクロポア（水銀圧入量1～100㎤/㎤）における割的値で、混合体粒子の有する孔径（直径）が約10μm程度以下の空隙体積）が

～5～

特開昭55-139435 (2)
系混合物に対して、沸点が90℃以下の脂肪族塩化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素から漏れる少なくとも1種類を1重量%以上含混させてなる塩化ビニル系樹脂

100重量部、

(ロ) 混合成形 0.01～2.0重量部、

(ハ) 25℃における起始粘度が3.0 dL/g以上のアクリル系樹脂 0.5～3.0重量部、
および

(ニ) 分解型発泡剤 0～5重量部、
からなるものである。

これを説明すると、本発明からは発泡性塩化ビニル系樹脂樹脂物について新規研究を試みた結果、これには上記した(1)～(ニ)成分からなる樹脂物がきわめて有効であることを見出し本発明を完成したものである。事實、本発明の成形剤は押出成形、注射成形あるいは射出成形などの一般的な成形法によつて成形することにより、均一

～4～

混合物1タ当たり0.20㎤以下（好みしくは0.10㎤以下）であることが必要とされる。

これは、重合度が300未満であると最終的に得られる発泡体強度がもろく、強度強度の劣るものとなり。他方重合度が2,000を超えると成形時にかいて樹脂の表面粘度が高くなり、ゲル化性が悪く、発泡度が高くならないからである。

また、空隙体積が混合物1タ当たり0.20㎤以上のものを使用した場合には成形剤の分散が悪しくその保持力が小さいものとなり、かつ混合度が少なく、また、成形加工時においても発泡剤が過敏しやすく、階層樹脂中の保持量がさらに低下し高発泡体が得られにくくなる。

上記塩化ビニル系混合物の構成としては塩化ビニル混合物あるいは塩化ビニルを主体とする共聚合体、グラフト共聚合体、さらにはポリマー・ブレンドなど各種のものが含まれるが、とくには塩化ビニルと酢酸ビニルとの共聚合体を使用す

～6～

マニアブレンドに使用される樹脂としては、塩化ビニル樹脂と反応性のよい適度の量合体、たとえばポリ塩化ビニラチエン、エチレーニー酸ビニル共重合体、A B S 樹脂、M A S 樹脂、塩化エチレン、あるいはN B R、B B Aなどの合成ゴムなどがあげられる。

また、この(イ)成分において上記したような塩化ビニル系重合体に合併させる発泡剤は、粉末が90℃以上(好ましくは70℃以上)の脂肪族炭化水素または脂肪族ハロゲン化炭化水素発泡剤であることが必須とされるが、これは沸点が90℃以上のものを使用した場合は、発泡体の収縮が著しく、セル構造が均一な発泡体が得られないからである。

このような脂肪族炭化水素またはハロゲン化炭化水素発泡剤としては、具体的にはプロパン、ブタン、イソブタン、ベンゼン、キオベンゼン、カーヘキサン、イソヘキサン、ローハブタン、塩化

- 8 -

メチル、塩化ノナレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、塩化エチラシン、トリクロロエテレン、1,2-エチロエタン、トリクロロブロモエタン、オクロロクルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、オクロロフルオロメタン、クロロトライフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ウブロモテトラフルオロエタン、クロロベントラフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、シフルオロエタンなどが例示される。これらはその使用に当つては1種間に限定されるものではなく2種類以上を同時に使用してもよい。

この(イ)成分は、前記した塩化ビニル系樹脂に発泡剤の1種もしくは2種以上を合併させることにより調節されるが、この発泡剤の塩化ビニル

以外のコモノマーとしては塩化ビニラチエン、アクリル酸およびそのエスチル、メタクリル酸およびそのエスチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アレイン酸およびそのエスチルもしくは無水物、マル酸およびそのエスチル、エチレン、プロピレンなどのオレフィン、ビニルエーテルなどの1種もしくは2種以上があげられ、また、ボ

- 9 -

メチル、塩化ノナレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、塩化エチラシン、トリクロロエテレン、1,2-エチロエタン、トリクロロブロモエタン、オクロロクルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、オクロロフルオロメタン、クロロトライフルオロメタン、プロモトリフルオロメタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ウブロモテトラフルオロエタン、クロロベントラフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、シフルオロエタンなどが例示される。これらはその使用に当つては1種間に限定されるものではなく2種類以上を同時に使用してもよい。

この(イ)成分は、前記した塩化ビニル系樹脂に発泡剤の1種もしくは2種以上を合併させることにより調節されるが、この発泡剤の塩化ビニル

- 9 -

及樹脂に対する合併率は実験的に得ようとする発泡体の発泡倍率により決定されるもので本発明においては1重量%以上、好ましくは2~30重量%の範囲とすることが必须とされる。これは合併率が1重量%未満であると十分な発泡倍率が得られず良好な発泡体が得られないからである。

この(イ)成分の製造は、塩化ビニル系樹脂と反応剤とを一緒に混合させればよいが、具体的には粉末状の塩化ビニル系樹脂と発泡剤とを直接混合するか、あるいはとくに発泡剤が発泡、常圧でガス状のものである場合には、かくはん機付の耐圧容器を使用し、これに分散剤および水を仕込んだり、この水性液体中に塩化ビニル系樹脂を懸濁させ、この懸濁液中に発泡剤を添加もしくは圧入しかくはん下に内温を30~90℃に加熱し3~30時間かくはん混合し、ついで脱水し、比較的低温にて適度乾燥すればよく、こうすることにより発泡剤を塩化ビニル系樹脂が得られる。

- 10 -

つまに、本発明において使用される（ロ）成分としての被形成剤としては、たとえば、脱脂カルシウム、タルク、硫酸バリウム、滑石粉シリカ、酸化チタン、クレー、酸化アルミニウム、ペントナイト、けいそう土などの無機物質、あるいはくえん粉、滑石粉、しゆう酸などの有機粉もしくはほう酸などの酸と、ケトチウム、カリウム、アンモニウムの重炭酸塩もしくは次亜塩との組合せからなるものなどをあげることができる。

なお、この被形成剤はそれが固体状ないし粉末状である場合には平均粒子径が3.0μ以下、好ましくは1.0μ以下の微粉末状物であることがよい。これは被子径が3.0μ以上のものを使用した場合には、成形時における組成物の脱離性があくまで、表面光沢が低下し、また滑石粉等が生じるほか、発泡気泡が不均一となるからである。

この（ロ）成分の適用量は上記（イ）成分100重量部に対して0.1～2.0重量部の範囲とする

-13-

共

する高發泡体を得ることができる。

上記効果を達成するためには、（ハ）成分は塗化ビニル系樹脂のゲル化を均一に促進し、周囲に樹脂粘度を上げ、ゴム弹性を与え、かつ塗化ビニル系樹脂の高濃度時の引張り強さあるいは伸び率などを向上し得るもの、すなわち、0.1T/100mlクロロホルム溶液中で25℃にて測定した延伸粘度が3.0以上、好ましくは8.0以上であり、使用する塗化ビニル系混合体の重合度より大きく、かつ相溶性の良好な高濃度度のアクリル系樹脂を適切使用する必要がある。

このような目的で使用される最も新しいアクリル系樹脂としては、メタクリル酸メチルを中心（40～95重量%）とする共重合体たとえばメタクリル酸メチルとアクリル酸エチルからなる共重合体およびこれらと共重合可能な单量体との共重合体があげられる。

上記したアクリル酸エチルとしては、アクリ

-14-

特開昭55-139435 (4)

ことが必要とされるが、これは該使用量が上記範囲未満では微細なセルあるいは均一なセル構造を有する発泡体を得ることが困難となり、反面それが上記範囲よりも多くなると発泡倍率が低下し、また最終的に得られる製品の持物性が劣るようになるほか、表面あれが起るようになるからである。

また、本発明における（ハ）成分としてのアクリル系樹脂は、塗化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、初期の樹脂粘度を上昇しないしは過度の粘度に陥らし、高濃度における樹脂の伸び率および強度を両方発泡用における気孔の合一ないし一塊生成したセルの収縮を防ぐことにより、発泡時の分解ガスを施脂中にすみやかに保持し（内部への漏れを防止する）、目的とする良好な高発泡体を得るために使用するもので、この（ハ）成分はとくに上記した（ロ）成分および後述する（ニ）成分と併用することにより美しい効果を示し、結果として外見のすぐれた均一緻密なセル構造を有

-12-

共

ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-コ-ーブテル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどが例示され。またそれらと共に可燃性单量体としては、ステレン、不飽和エニトリル、ビュルエステル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-カーブテル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エチルなどが例示される。

なお、上述のアクリル系樹脂として、乳化重合品を使用することにより、前述した効果のほかにこの組成物が押出機を用いて成形する際の良いこみがよくなり、原料供給口における閉塞などがおこらず、安定して原料を供給することが可能となり、かつ押出機の圧力、トルク、押出量が一定し安定して発泡塑品を得ることができる。

また、アクリル系樹脂は使用される主剤としての塗化ビニル系の重合度が高ければそれに応じより高重合度のものを使用することが望ましい。

-14-

この（ハ）成分の使用量は上記（イ）成分100重量部に対して25～30重量部、好みでは3～20重量部の範囲とすることが必要とされるが、これは使用量が0.5重量部未満では自己したような効果が得られず、他方30重量部以上使用しても多量添加による特別の効果は得られず、塩化ビニル系混合体が本来有する難燃性などがかえって低下するようになるからである。

本発明において必要に応じ使用される（ニ）成分としての分解型発泡剤は、セルをより均一化および軟化するほか、形状保持性を良好にする効果が期待されるが、本発明においてはこの（ニ）成分は上記（イ）成分中の塩化ビニル系混合体の成形温度よりも低い温度で分解してガスを発生するものであるものが好ましい。

このような分解型発泡剤としては、たとえばアブジカルボンアミド、アブビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、ジエマルアブジカル

- 15 -

系の助起な向上があらわれず、逆に劣化現象が生じたり、表面状態が悪くなるからである。

なお、本発明においては、しゆう酸、クエン酸、亜硫酸、尿素、更化化合物、無化化合物などの分解剤を併用して分解温度を抑制し、塩化ビニル系混合体の成形温度以下で分解しガスを発生するようになることが必要である。

本発明の組成物は上記（イ）～（ニ）成分をヘンゼンエーテルミキサーなどの混合機を使用して均一に混合することにより調製されるが、この混合にあたっては脂肪族炭化水素類の過剰を防止する観点から比較的低濃度でそれらを混合することが必要である。

本発明の組成物を使用して実際に発泡体を製造するにあたっては、上述のようにして調製した組成物を公知の方法に準じ加熱して発泡成形するのであるが、これにはたとえば押出成形機あるいは射出成形機を使用し成形する方法、全型に組成物

- 17 -

特願55-139435 (S) ポキシレート、ジイソプロピルアブジカルボキシレート、ジアゾアミノベンゼンなどのアブジカルボキシレート、N,N,N',N'-テトロソベシテメチレンテトロミン、N,N,N',N'-ジメチルメタロ、N,N'-ジニトロテレフタルアミドなどのニトロソ系発泡剤、ベンゼンスルホニルヒドライド、トルエンスルホニルヒドライド、N,N'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドライド)、S,S'-ジスルホンヒドライドフェニルスルホン、トルエンジスルホニルヒドライド、テオビス(ベンゼンスルホニルヒドライド)、トルエンスルホニルアミド、トルエンスルホニルセミカルバジド、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドライド系発泡剤あるいは脂肪族ナトリウムなどがあげられる。

この（ニ）成分の使用量は上記（イ）成分100重量部に対して5重量部以下とされるが、これは5重量部以上使用しても上記したような効

- 16 -

を失てんし加圧成形する方法などをあげることができる。

なお、本発明の組成物には、さらに必要に応じて安定剤、着色剤、可塑剤、改質剤、増塑剤、気泡調節剤、分散助剤吸剤、軟化防止剤、滑走防止剤、抑制あるいは銀離質失てん剤などを本発明の目的を損なわない範囲で使用することは何ら差支えない。

つぎに本発明の実施例を示すが、脂肪族炭化水素または脂肪族ヘロゲン化炭化水素の含量量および空隙体積は下記のようにして測定したものである。

○脂肪族炭化水素または脂肪族ヘロゲン化炭化水素の含浸量：脂肪族炭化水素または脂肪族ヘロゲン化炭化水素を含浸させた塩化ビニル系混合体を温度130℃で3時間加熱し、加熱前に対する減少量（質量）を比較で表わしその加熱減少をもって含有量とした。

- 18 -

◎空氣体験：CARL ERBA 社製の水銀圧入式エロシメーター（モデル70R）を使用し、1~1000 kPaの圧力まで水銀を圧入して測定を行い炭化ビニル共重合体とその官能（RI）をもつて示した。

実験例1~15、比較例1~9

内密被りのからく押出付きステンレス製オートクレーブに下記の表1に示すような種類の複合ビニル-酢酸ビニル共重合体または炭化ビニル重合体粉末1000g、純水2000ml、既分けん化ボリビニルアルコール1.0gおよび表1に示す種類および量の界面活性化水素または脂肪族ヘロゲン化炭化水素（以下これらを単に発泡剤と呼ぶ）を添加もししくは任入し、かく拌下に温度70°Cで8時間の混合処理した。含水率を常温まで冷却し母ガスを抜き、ろ過し、温度40~50°Cで約8時間過濾浄化を施した。

- 19 -

| | |
|----------|---|
| スクリュー長さ | 750mm |
| スクリュー仕組比 | 3.0 |
| グリース | 乳化油8%でラードが 100g |
| スクリーン | 80メッシュおよび100 メッシュのもの各1枚 |
| レチンゲー濃度 | C ₁ 60~120°C C ₂ 100~160°C C ₃ 120~180°C |
| ダイス温度 | 100~130°C |
| 回 轉 数 | 50回/分 |
| (発 泡 剂) | |
| TCPM | トリクロロフルオロメタン、 沸点237°C |
| TOPK | テトラクロロジフルオロエタ ン、沸点92.6°C |
| IZO | イソオクタン、沸点98°C |

- 21 -

実験例55-139435 (6)

こうして得た合重複層について発泡剤の含合反応（反応%）を調べ、その結果を表1中に示した。なお、これらの含合反応は室温（20°C）で1週間測定し、母液中の含合率がどの程度低下するかを調べて見たが、いずれも5~9%程度であった。

つぎに、上記含合測定結果100重複層、すなわち定容250cc、ステッキン静カクルシウム置換剤および表1に示すような種類および量の複合ビニル-酢酸ビニル共重合体または炭化ビニル重合体粉末1000g、純水2000ml、既分けん化ボリビニルアルコール1.0gおよび表1に示す種類および量の界面活性化水素または脂肪族ヘロゲン化炭化水素（以下これらを単に発泡剤と呼ぶ）を添加もししくは任入し、かく拌下に温度70°Cで8時間の混合処理した。含水率を常温まで冷却し母ガスを抜き、ろ過し、温度40~50°Cで約8時間過濾浄化を施した。

なお、比較のために行った実験結果を表2に示した。

【押出条件】

スクリュー長さ 750mm

- 20 -

【板形成形】

タルク：土灰カオリン（地）脱、平均粒径1~3μm

白鉛石：白石カルシウム（地）脱、
黄鐵カルシウム、平均粒径
0.02~0.03μm

オルベン：白石カルシウム（地）脱、
クロロド化合水けい酸アル
ミニウムの複合複合体、平
均粒径0.5μm

【分離型発泡剤】

セルマイク133：三塩化銀（地）脱、
アソクカーボンアモド系化
合物、分解温度130°C~
180°C

PTB：パラトルエンスルホニルヒ
ドライド、分解温度110°C

- 22 -

A (BN) : アビスイソブチロニトリル、分解温度100~

特開昭55-139435 (7)

115℃

B (ソフ) : 亜硫酸ナトリウム、分解温度60~130℃

(アクリル系樹脂)

B-1 : メタクリル酸メチルを主成分とする
アクリル酸エチル10%混入
自然からなる共重合体。運

元粘度1.041/P (25℃)

(セル状態判定基準)

A : セル直径が500μm以下の微細均一セル構造からなり、外観すぐれている。

B : セル直径が500~1000μmであり、微細均一性に劣る。

C : セル直径が1000μm以上あり、マルが粗く均一性に劣る。

- 23 -

表 1

| 実験例番 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---------------------|-------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------|
| 重合ビニル化合物(%) | 5 | 10 | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 | 25 | 10 | 向 | 同 | 同 | 同 | 同 | 同 |
| 重合度(\bar{P}) | 400 | 750 | 750 | 1000 | 1000 | 2000 | 1600 | 1700 | 850 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 |
| 重合体割合(%) | 0.013 | 0.013 | 0.060 | 0.025 | 0.023 | 0.023 | 0.025 | 0.025 | 0.015 | | | | | | |
| 重合・仕込み(%) | TCPM 750 | 同 | 同 | 同 | 同 | 同 | 同 | 750 | 750 | 750 | 750 | TCPM 300 | TCPM 100 | TCPM 200 | |
| 初期中合率(%) | 750 100 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 ブラン | 300 ブラン | 300 ブラン | |
| 初期中合率(%) | 11.0 | 16.5 | 7.6 | 9.7 | 9.7 | 9.7 | 9.7 | 9.8 | 6.5 | 7.6 | 8.3 | 15.6 | 3.4 | 5.6 | 16.0 |
| 形成初期の初期および使用量(%) | タルク | 同 | 同 | 白鉛粉 | タルク | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同 | 同 | 同 | 同 |
| (重合率) | L6 | 左 | 左 | 16 | 8 | 0.6 | 0.05 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 左 | 左 | 左 | 左 |
| 初期中合率(%) | タルク 133 | PTB 133 | AIN | ソフ | 同左 | 同左 | | | セラフィク 133 | 同左 | 同 | 同 | 同 | 同 | |
| 初期中合率(%) | 0 | 1.0 | 0.02 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 6 | 0 | 0 | 2.0 | 0.5 | 左 | 左 | 左 |
| アクリル系樹脂の初期および使用量(%) | B-1 | 同 | 同 | 同 | 同 | 同 | 同 | 同 | B-1 | 同 | 同 | 同 | | | |
| (重合率) | 10 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 | 5 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 | 左 |
| 各溶体の比重 (g/cm³) | 0.065 | 0.046 | 0.060 | 0.054 | 0.052 | 0.053 | 0.046 | 0.068 | 0.050 | 0.071 | 0.085 | 0.058 | 0.090 | 0.069 | 0.048 |
| セル状態 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |

- 24 -

表 2

| 比較例 No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------------------|---------------------|------|------|------|------|--------------------|---------------------|----------|------|
| 重合体の組成 （%） | 10 | 10 | 0 | 10 | 45 | 10 | 10 | 同左 | 同左 |
| 空隙体積 (ml/g) | 290 | 800 | 1700 | 2100 | 1800 | 800 | 550 | 同左 | 同左 |
| 発泡性 （%） | TCFM 150 ブラン 200 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | TCFM 200 150 200 | TCFM 200 | 同左 |
| 初期中含水量 （重量%） | 8.0 | 7.8 | 2.7 | 3.8 | 6.3 | 7.8 | 10.3 | 7.6 | 1.3 |
| 塗剤成膜の時間および 使用量 （重量%） | グルク 0.01 | 同左 | 0 | 0 | 1.0 | 2.5 | 1.0 | 同左 | 同左 |
| 分散剤充填の量および 使用量 （重量%） | 0 | 0 | 1.0 | 0 | 8.0 | 0 | 0.5 | 同左 | 0 |
| アクリル系樹脂の溶解 および使用量 （重量%） | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0.8 | 0 | 0 | 0 |
| 発泡体の比重 (g/ml) | 0.16 | 0.40 | 1.1 | 1.1 | 0.75 | 0.80 | 0.78 | 0.93 | 0.79 |
| セル状態 | 5 | 0 | 0 | C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 備考 | 著しく もろい | | | | | 発泡後の 収縮が著 しい | | 同左 | |

- 25 -

実施例 16～23、比較例 10～15

内密袋 100g のかく拌置付きステンレス袋
オートクレーブに、複合ビニール・耐候ビニル共
重合体（酢酸ビニル含有量 10 重量%、重合度
1850、空隙体積 0.23 ml/g）30 g、
純水 50 ml、粒分けん化ボリビニルアルコール
1.5 g およびトリアクロロフルオロノタレン 6 g を
仕込み、これにブラン 3 g を仕込しあく拌下に
温度 70 °C で 3 時間処理し、算重合体にトリア
クロロフルオロメタンおよびブランを含浸させた。
含浸後、常温まで冷却し、供ガス後、過心
分離機を用いて脱水し、ついで温度 40 ~ 50
°C で過熱乾燥した（トリアクロロフルオロメタン
およびブランの合計充填量（充填剤全質量）は
12.0 重量% であった）。

つぎに上記合計乾燥 100 g 算重合体に、すず系
安定剤 3 g 貫通、ステアリン酸カルシウム 1 g
を加え、タルク 1 重量%、セルマイク 133 を

G 5 塗装部および下記の表 4 に示すような組成
および量のアクリル系樹脂を配合添加した。こ
の配合物を下記に示すような専用丸棒で外せ不成
形し、丸棒状の発泡体を観察した。

この発泡体について、比重、セル構造、圧縮強さ (HDT) D 1631 および溶げ性
度 (ISO R 1209) を調べ、その結果を下記の表 3 に示した。なお、同表には比較データを併記した。

表 3 の結果から判るように、アクリル系樹脂
として多元脂のより高いものを採用すると、
使用量を減じることが可能となり、また気泡発
生性（ガス保持性）、セルの安定性、収縮率の
減少がもたらされ、逸光粘度が小さかつたり、
収縮率が少なすぎると硬さが著しく、発泡後の
収縮が大となり、セルが粗くなる。

〔算出値の理論および条件〕

スクリュー强度 6.8

- 26 -

スクリュー長さ 195.0 mm
 スクリュー圧縮比 3.0
 ダイス 開口部 100×8 mm の板状成形
 ダイス使用
 レマンダー温度 $C_1 = 95^{\circ}\text{C}$
 $C_2 = 130^{\circ}\text{C}$
 $C_3 = 150^{\circ}\text{C}$
 ダイス温度 120°C
 回転数 20回/分

(アクリル系樹脂)

E-2: メタクリル酸メチル 8.0 質量%
 アクリル酸エチル 1.0 質量% から
 らなる共重合体、還元粘度
 4.5 dl/g (25°C)
 E-3: ノタクリル酸メチル 9.0 質量%
 アクリル酸エチル 1.0 質量% から
 らなる共重合体、還元粘度

-28-

特開昭55-139435(B)
 7.0 dl/g (25°C)
 E-4: ノタクリル酸メチル 9.0 質量%
 アクリル酸エチル 1.0 質量% から
 らなる共重合体、還元粘度
 11.0 dl/g (25°C)
 E-5: ノタクリル酸メチル 8.0 質量%
 アクリル酸エチル 1.0 質量% から
 らなる共重合体、還元粘度
 15.3 dl/g (25°C)
 E-6: ノタクリル酸メチル 9.5 質量%
 アクリル酸ブチル 5 質量% から
 らなる共重合体、還元粘度
 10.7 dl/g (25°C)
 E-7: ノタクリル酸メチル 8.0 質量%
 アクリル酸エチル 5 質量%、ア
 クリル酸ブチル 5 質量%、ノタ
 クリル酸ブチル 1.0 質量% から
 らなる共重合体、還元粘度

-29-

11.0 dl/g (25°C)

E-8: ノタクリル酸メチル 8.0 質量%
 アクリル酸エチル 5 質量% から
 らなる共重合体、還元粘度
 20.4 dl/g (25°C)
 (比較のためのもの)

実験例24～30、比較例16

内容積 10 L のかく拌機付ステンレス製オートクレーブに、量に応じて下記の組成物を投入。純水を加え、部分膨脹化後ビニル系樹脂を投入。純水を加え、部分膨脹化後ビニルアルコール 1.5 L を加え、トキクロロフルオロメタン 600 mL を仕込み。これにブランク 300 mL を注入し、かく拌下に 7.0°C で 8 時間発酵し、粗合体にトキクロロフルオロメタンおよびブランクを含まなかった。発酵処理後、常温まで冷却し、排水栓を開放し、5.0°C で 8 時間過濾乾燥した。

-30-

つぎに、上記合計組成 100 質量% に、まず
系樹脂割合を変更部、ステアリン酸カルシウムを
電解質、タルクを膨張剤、亜硫酸ナトリウムを
酸素剤および表 4 に示す種類および量のアクリル系樹脂を配合し、これを実験例 1 と同様にして押出成形して丸棒供試体を得た。この発泡体の物性を表 4 に示す。

表 4 の結果からわかるように、塩化ビニル系樹合体の割合が大きい場合は、それに応じてアクリル系樹脂もより還元粘度の大きいものを併用することが望ましいこと。また筋筋ビニル含有量が少ない場合であっても（成形温度の高い塩化ビニル系樹脂であつても）、発泡体を良好に製造することができ、均一なセルを有する良好な高発泡体が得られる。

一方、塩化ビニル系樹合体が比較的割合が低い酢酸系共重合体である場合は、アクリル系樹脂が比較的還元粘度の小さいものであつても

-31-

高光沢体が得られる。しかし、酢酸ビニル共重合の性い吸化ビニル共重合のときは高光沢は得ることが困難となる。

- 32 -

表 3

| A | 高 光 沢 体 | | | | | | | | 比 括 例 | | | | | |
|---------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 19 | 21 | 22 | 23 | 14 | 15 |
| アクリル系樹脂 糊剤、乳化剤 | E-2 | E-2 | E-4 | E-6 | E-7 | E-6 | E-5 | E-5 | E-5 | E-8 | E-2 | E-2 | 0 | 0 |
| | 1.0 | 0 | 5 | 6 | 0 | 2 | 5 | 2.8 | 0.3 | 5 | 1.0 | 1.0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | | | 固形1 | 固形2 | (+1) | (+2) | (+3) | (+4) |
| 光沢体の物理 性質 | | | | | | | | | 0.23 | 0.25 | 0.12 | 0.096 | 0.18 | 0.15 |
| 比重(ρ/cm^3) | 0.048 | 0.042 | 0.043 | 0.050 | 0.049 | 0.067 | 0.042 | 0.030 | | | | | | |
| セル状態 | A | A | A | A | A | A | A | A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 比重(比重 (ρ/cm^3) | 3.4 | 3.4 | 3.0 | 4.6 | 4.4 | 3.3 | 3.0 | 3.6 | 21.0 | 22.3 | - | - | - | - |
| 密度(密度 (ρ/cm^3) | 8.7 | 8.6 | 5.0 | 6.3 | 6.0 | 9.3 | 8.1 | 6.5 | 28.3 | 28.4 | - | - | - | - |

(+1) 乾燥成膜および分離型光沢剤を全く使用せず。

固形1：ダイスの中において発泡し、乾燥速く、光沢度の最高。

(+2) 乾燥成膜を全く使用せず。

固形2：糊上

(+3) アクリル系樹脂および分離型光沢剤を全く使用せず。

(+4) アクリル系樹脂を全く使用せず。

- 32 -

| M | 実験例 | | | | | | | 比較例 16 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | |
| 高分子の理学 物性 | 5 | 5 | 10 | 0 | 10 | 10 | 0 | 0 |
| 重合度 (P) | 700 | 1050 | 1800 | 850 | 510 | 1500 | 850 | 850 |
| 空気体積 (ml/g) | 0.021 | 0.029 | 0.033 | 0.038 | 0.019 | 0.033 | 0.038 | 0.038 |
| アクリル系樹脂の種類 および使用量 | E-5 10 | E-5 10 | E-5 10 | E-5 10 | E-2 10 | E-2 10 | E-2 10 | E-8 10 |
| 発泡体の物理 比電 (g/m) | 0.048 | 0.051 | 0.066 | 0.060 | 0.040 | 0.083 | 0.093 | 0.25 |
| セル状態 | A | A | A | A | A | A (±1) | A (±1) | C (±2) |

※1 : 発泡後若干収縮あり。

※2 : 敷面が若しく、発泡後の収縮を防ぐため大きい。

作成人 山本亮一
分類士

昭 59.4.23 金

特許庁第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 46711 号(特開昭
55-139435 号 昭和 55 年 10 月 31 日
発行 公開統計公報 55-1395 号)特許トにつ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 3(3)

| Encl. C 1' | 検査記号 | 序文監理番号 |
|----------------|---------|--------|
| C08J 9/12 | 6670-4F | |
| C08L 27/06 | 6681-6J | |
| /// C08L 27/06 | | |
| 33/00 | | |

手 紙 補 正

昭和 59 年 2 月 6 日

特許審査官 長 井 和 夫 様

1. 本件の表示

昭和 54 年特許願第 46711 号

2. 発明の名前

表面活性化ビニル系樹脂組成物

3. 補正をする者

主査との関係 特許出願人

名前 (206) 信越化成工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋木町 4-11-9 電話
木井ビル 電話 東京 (216) 0864

氏名 外理士(0202) 山 木 光

5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

- 1) 明細書第 1 ページ 7 ～ 8 行における「プロモトリフルオロエタン」を「プロモトリフルオロエチエン」と補正する。
- 2) 明細書第 1 ページ 5 行における「ケレフタルアミド・・・」を「ソチレフタルアミド・・・」と補正する。
- 3) 明細書第 1 ページ 7 ～ 8 行における「、p-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドリド)」を削除する。
- 4) 明細書第 1 ページ 5 行～第 1 ページ 8 行「なお、本発明においては、・・・が支えない。」を下記のとおりに補正する。

「上記した各成分のほかに必要に応じ、安定剤、滑剤、可塑剤、改性剤、阻燃剤、低泡消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐電気遮断剤、防錆剤あるいはその他の着色剤や無機剤などを本発明の目的を達なわない範囲で使用することは差支えなく、またしゅう酸、くえん粉、滑石粉、炭素、重合化合

物、縮合物などの分散助剤を併用して分散濃度を適切に、樹化ビニル系樹脂の加工温度以下で分散しガスを発生するようにすることが望ましい。

本発明の組成物は以上述べた各成分を、ヘンレスエルミキサー、パンパリーミキサーなどの混合器を用いて混合することにより発現されるが、この混合にあたっては脂肪族炭化水素用の油を防止する初期から比較的低温でそれらを混合することが望ましい。

本発明の組成物を使用して実作になら筋を製造するにあたっては、上述のようにして調製した組成物を公知の方針に準じ加熱して凝縮成形するのであるが、これにはたとえば押出成形あるいは射出成形機を使用して成形する方法、又やく成形物を充てんし加熱成形する方法などをあげることができる。」

- 5) 明細書第 2 ページ 4 行における「白油水」を「白油水」と補正する。

/ (215)

昭 59.4.23 奈行

- 6) 明細書第3.8ページ表3の下欄外にたける
「(一)」の項は「…… 分解性発泡剤……」
とあるのを「…… 分解性発泡剤……」と改
正する。